

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/093005 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 3/10, C08G 81/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004908
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 18 日 (18.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-090783 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
特願2004-318438 2004 年 11 月 1 日 (01.11.2004) JP
特願2005-016172 2005 年 1 月 24 日 (24.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社力ネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 亨 (NAKAJIMA, Tohru) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-23 Osaka (JP). 青山 泰三 (AOYAMA, Taizo) [JP/JP]; 〒6760025 兵庫県高砂市西畑 4-13-10 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社力ネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEALING MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: シール材組成物

(57) Abstract: Disclosed is a sealing material composition composed of a novel resin composition which is excellent in gas barrier properties and also particularly excellent in hot melt adhesion. Also disclosed is a sealing material using such a composition, especially a sealing material for double-glazed glasses. The sealing material composition is characterized by containing a isobutylene polymer (A) having an alkenyl group at the end, a thermoplastic resin (B), and a compound (C) having at least two hydrosilyl groups in a molecule.

(57) 要約: 本発明は、ガスバリア性に優れるだけでなく、特にホットメルト粘着性に優れた新規な樹脂組成物からなるシール材組成物を提供するものである。また、その組成物を用いたシーリング材、特に、複層ガラス用シーリング材を提供するものである。末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A)、熱可塑性樹脂 (B)、及び分子中に少なくとも 2 個のヒドロシリル基を有する化合物 (C) を含有することを特徴とするシール材組成物により達成できる。

WO 2005/093005 A1

明 細 書

シール材組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、ガスバリア性に優れるだけでなく、特にホットメルト粘着性に優れた新規な樹脂組成物からなるシール材組成物に関するものである。また、その組成物を用いたシーリング材、特に、複層ガラス用シーリング材に関するものである。

背景技術

- [0002] シール材とは、高いガスバリア性を有する材料であって、例えば、ガラス用シーリング材や、ガスケット、医療用キャップ、食品の包装、自動車内外装、土木・防水シート等、様々な用途に使用されている。このうち、近年、複層ガラス用のシーリング材（シール材）に関する開発が盛んに行われている。
- [0003] 複層ガラスは高い断熱性を有したガラスであって、近年、省エネルギーの観点から注目されている。現在の複層ガラスの多くは、最低2枚のガラス板を金属製スペーサを介して対向させ、両ガラス板との間に中空層を形成してなる。そして、ガラス板とアルミ製スペーサとの間に一次シール材を介在させることによって、中空層を外気から遮断し、対向しているそれらのガラス板の周縁部の内面とスペーサ外周面とで構成された空隙（凹部）をポリスルフィド系またはシリコーン系で代表される常温硬化型の二次シール材で封着してなっている。
- [0004] これまで、複層ガラスの製造工程において、種々の簡略化あるいは自動化による生産性改良、ひいてはコストダウンなどが検討され、提案されてきた。例えば、アルミ製スペーサの代わりに、乾燥剤を練り込んだ樹脂組成物からなるスペーサを用いる方法も提案されてきている。
- [0005] しかし、こうした常温硬化型シール材を用いた複層ガラスでは、用いられるスペーサの種類を問わず、複層ガラス製造後、シール材の硬化のために長時間の養生を必要とする。そのため養生終了までは製品を出荷できない問題があった。
- [0006] 複層ガラスの低コスト化の点からは、乾燥剤を練り込んだ樹脂からなる成形物をスペーサ兼シール材として用い、常温硬化型の二次シール材を用いずに複層ガラスを

製造する方法が提案されている(特許文献1)。しかし、特許文献1に記載のスペーサ用樹脂は、硬度が不十分で、このような樹脂からなるスペーサ単独では、複層ガラスとしての形状の維持が困難であった。

[0007] また、押出成形可能な硬質樹脂、例えば、塩化ビニル樹脂やホットメルトブチルなどの熱可塑性樹脂に乾燥剤を練り込んだJIS A硬度95の硬さを有する材料をスペーサ兼シール材として用いる複層ガラスが知られている(特許文献2)。しかし、この材料を複層ガラスのスペーサまたはシール材として用いた場合には、複層ガラスのシール部またはガラス板に大きな応力がかかり、シール部の剥離や複層ガラス自体のガラス割れが生じるなどの難点があった。

[0008] 複層ガラスの割れを防止する方法として、結晶性ポリオレフィンとブチル系ゴムからなる樹脂をスペーサ兼シール材として用い、常温硬化型の二次シール材を用いずに複層ガラスを製造する方法が提案されている(特許文献3)。しかし、この組成物では、主成分としてコールドフロー性のあるブチル系ゴムを用いているため、使用用途によっては、長期耐久性の点で問題がある。すなわち、長期使用により、シール部の剥離や変形が生じる。

[0009] 他方、イソブチレン単位から構成されるブロックと、芳香族ビニル化合物単位から構成されるブロックとからなるトリブロック共重合体を弾性シーリング材として複層ガラスに使用方法(特許文献4)、及び熱可塑性樹脂連続相中に、動的に架橋されたゴムからなる分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物からなる複層ガラスシール材(特許文献5)がそれぞれ提案されている。これらの組成物は、ガスバリア性が高く、コールドフロー性もない。このため、特許文献3に記載のブチル系ゴムを主成分とした組成物のようなシール材の変形は抑えられる。しかし、ガラス板とホットメルト粘着させる温度域での熔融粘度が高いため、十分な粘着力が得られず、長期耐久性の点で問題がある。また、シール部の剥離が生じるという難点がある。

特許文献1:特公昭61-20501号公報

特許文献2:特開平7-17748号公報

特許文献3:特開平10-114552号公報

特許文献4:国際公開第01/010969号パンフレット

特許文献5:特開2000-119537号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 現状では、二次シール材を用いずに、単一の材料をスペーサー兼シーリング材として用い、寿命、形状維持性、成形性などの特性を全て満足する複層ガラスは知られていない。本発明の目的は、製造後の長時間を要する養生の問題を解消し、かつ、長期的な接着力、形状維持、及びガスバリア性の高い複層ガラスシーリング材を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。
- [0012] すなわち本発明は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0013] 好ましい実施態様としては、該シール材組成物が、更に(A)成分とは異種の炭素-炭素不飽和結合性官能基を有する化合物(D)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0014] 好ましい実施態様としては、該シール材組成物が、更にアミン類、アミド類及びカルボン酸ヒドРАЗド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の窒素原子含有化合物(E)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0015] 好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)により架橋されていることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0016] 好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)を、熱可塑性樹脂(B)との熔融混練時に、1分子当たり平均2個以上のヒドロシリル基を有する化合物(C)により動的に架橋することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0017] 好ましい実施態様としては、該シール材組成物が、更に粘着付与樹脂(F)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。

- [0018] 好ましい実施態様としては、該シール材組成物が、更に無機充填材(G)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0019] 好ましい実施態様としては、該シール材組成物が、更に可塑剤(H)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0020] 好ましい実施態様としては、該シール材組成物が、更に、アルコキシシラン化合物(I)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0021] 好ましい実施態様としては、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソプレン共重合体(ブチルゴム)、塩素化ブチル、臭素化ブチル、イソブチレン-(p-メチルスチレン)共重合体、及びイソブチレン-(p-メチルスチレン)共重合体の臭素化物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0022] 好ましい実施態様としては、前記熱可塑性エラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマー及び/またはウレタン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0023] 好ましい実施態様としては、前記スチレン系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)と、イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)とからなるイソブチレン系ブロック共重合体(B1)であることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0024] 好ましい実施態様としては、前記イソブチレン系ブロック共重合体(B1)が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)-イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)-芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)、からなるトリブロック共重合体であることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0025] 好ましい実施態様としては、前記イソブチレン系ブロック共重合体(B1)が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)と、イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)とからなるジブロック共重合体であることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0026] 好ましい実施態様としては、化合物(C)が1分子当たり平均2個以上のヒドロシル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)であることを特徴とするシール材組成物に関する。

ル材組成物に関する。

- [0027] 好ましい実施態様としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)が、シロキサンユニットを2〜200個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンであることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0028] 好ましい実施態様としては、前記の炭素-炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)が、更にエポキシ基、アルコキシ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、ハロゲン原子、及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0029] 好ましい実施態様としては、炭素-炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)が、アリルグリシジルエーテル、及び／又はモノアリルジグリシジルイソシアヌレートであることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0030] 好ましい実施態様としては、窒素原子含有化合物(E)がジカルボン酸ヒドラジド類より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするシール材組成物に関する。
- [0031] 更に本発明は、上記シール材組成物からなるシーリング材に関する。
- [0032] 更に本発明は、上記シール材組成物からなる複層ガラス用シーリング材に関する。
- [0033] 更に本発明は、上記シール材組成物からなる複層ガラス用スペーサーに関する。

発明の効果

- [0034] 本発明のシール材組成物は、良好なガスバリア性とホットメルト粘接着性を有し、耐久性に優れた材料であり、特に、複層ガラスシール材として好適に使用することができる。また、本発明のシール材組成物は、適度な硬度を有していることから、シール機能を備えた複層ガラス用スペーサーとしても好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 本発明のシール材組成物は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。このような組成とすることにより、本発明のシール材組成物は、ホットメルト粘着性及び長期接着保持性をすることとなる。このため、各種シール材に適しており、また、ガスバリア性に優れ適度な硬度を有していることから、特に複層ガラスシール材に好適な樹脂組成物であるとい

える。

- [0036] 本発明でいう末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)とは、イソブチレン系重合体(A)全量に対して、イソブチレンが50重量%以上含有する重合体のことを意味する。イソブチレンの含有量は、70重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは90重量%以上である。
- [0037] イソブチレン系重合体(A)中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0038] 芳香族ビニル類としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチル-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、 α -クロロ-*p*-クロロスチレン、 β -クロロ-*o*-クロロスチレン、 β -クロロ-*m*-クロロスチレン、 β -クロロ-*p*-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0039] 脂肪族オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- [0040] ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0041] ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ)プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0042] イソブチレン系重合体(A)の分子量に特に制限はないが、数平均分子量で1,000から500,000が好ましく、5,000から200,000が特に好ましい。数平均分子量が1,000未満の場合、ホットメルト粘着時の粘着性が十分には発現されにくくなる傾向がある。また、500,000を超える場合、ホットメルト粘着時の流動性が低下する傾向がある。なお、本願明細書における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、ポリスチレン換算で表した値である。
- [0043] イソブチレン系重合体(A)は、イソブチレン単独、又は、イソブチレンと他の単量体とのカチオン重合により製造することができる。
- [0044] 本発明におけるアルケニル基は、本発明の目的を達成するための(A)成分の後述するヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば、特に制限されるものではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げることができる。
- [0045] イソブチレン系重合体(A)において、末端へのアルケニル基の導入方法としては、特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示されているような、水酸基等の官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するためには、アルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下にアリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々

のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応を行う方法等が挙げられる。さらに米国特許第4316973号明細書、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているように、単量体の重合時に不飽和基を導入することも可能である。この中でも、アリルトリメチルシランとイソブチレン系重合体末端の塩素との置換反応により末端にアリル基を導入する方法が、導入の確実性の点から好ましい。

- [0046] イソブチレン系重合体(A)の末端のアルケニル基の量は、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることが好ましく、少なくとも1個のアルケニル基を末端に有する重合体であることがより好ましい。0.2個未満であると後述する化合物(C)との反応が不十分となり、高温での熔融粘度が低下する。その結果、ホットメルトによるガラス等の基材への接着時に形状を保持しない場合がある。
- [0047] イソブチレン系重合体(A)の含有量は、併用する各種成分により異なり一概に規定することはできないが、シール材組成物中、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましい。この値未満では、粘着性が低下し、更にはガスバリア性が悪化する傾向がある。
- [0048] 熱可塑性樹脂(B)としては、特に限定されないが、例えば、プラスチック類、ゴム類、及び熱可塑性エラストマー類よりなる群から選択される少なくとも1種が使用できる。
- [0049] プラスチック類としては、例えば、ポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエーン-スチレン共重合体(MBS)、アクリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。このうち、より低温で流動し、かつ、ガスバリア性の高いポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリエチレン- α オレフィン共重合体が好ましい。ポリエチレン- α オレフィン共重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が例示される。
- [0050] ゴム類としては、例えば、ポリエーテル、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソプレン共重合体(ブチルゴム)、塩素化ブチル、臭素化ブチル、イ

ソブチレンー(p-メチルスチレン)共重合体、イソブチレンー(p-メチルスチレン)共重合体の臭素化物、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム等が挙げられる。このうち、ポリイソブチレン、イソブチレンーイソプレン共重合体(ブチルゴム)、塩素化ブチル、臭素化ブチル、イソブチレンー(p-メチルスチレン)共重合体、イソブチレンー(p-メチルスチレン)共重合体の臭素化物が、ガスバリア性の点から好ましい。

[0051] 熱可塑性エラストマー類としては、例えば、ポリスチレンブロックとポリブタジエンやポリイソプレンブロック等からなるブロック共重合体であるスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン等のポリオレフィン成分とエチレンープロピレンゴム等のゴム成分からなるオレフィン系熱可塑性エラストマー、結晶性及び非結晶性ポリ塩化ビニルからなる塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタンブロックとポリエーテルブロック等からなるブロック共重合体であるウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステルブロックとポリエーテルブロック等からなるブロック共重合体であるポリエステル系熱可塑性エラストマー、及び、ポリアミドブロックとポリエーテルブロック等からなるブロック共重合体であるアミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらの熱可塑性エラストマーのうち、軟化点及びガラス面とのホットメルト粘着性の点で、スチレン系熱可塑性エラストマー及びウレタン系熱可塑性エラストマーが特に好ましい。これらは、単独で、又は二以上組み合わせて使用してもよい。

[0052] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては制限はないが、例えば、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロックと共役ジエンを構成単量体とする重合体ブロックからなる共役ジエン系ブロック共重合体、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロックと水添共役ジエンを構成単量体とする重合体ブロックからなる水添共役ジエン系ブロック共重合体、及び芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)とイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)からなるイソブチレン系ブロック共重合体(以下、「イソブチレン系ブロック共重合体(B1)」とする)が挙げられ、特にガスバリア性の観点から、イソブチレン系ブロック共重合体(B1)が最も好ましい。

[0053] 共役ジエンを構成単量体とする重合体ブロックとしては、例えば、ポリブタジエンブロック、ポリイソプレンブロック、ブタジエンとイソプレンの組み合わせからなるブロック

などが挙げられる。水添共役ジエンを構成単位とする重合体ブロックとしては、部分的に水添された共役ジエンの重合体ブロック、全部が水添された共役ジエンの重合体ブロック(例えば、エチレン-ブチレン共重合体ブロック、エチレン-プロピレン共重合体ブロック)などが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン及びインデンからなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体からなるものを挙げることができ、コストの面から、スチレン、 α -メチルスチレン又はこれらの混合物が好ましい。

[0054] またスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、イソブチレン系ブロック共重合体(B1)がホットメルト施工性、高温域での形状維持性、及び分子量制御の点で好ましい。また、その構造に特に制限はなく、例えば、直鎖状、分岐状、星状等の構造を有するブロック共重合体、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、マルチブロック共重合体等のいずれも選択可能である。好ましいブロック共重合体としては、物性バランスの点から、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)-イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)-芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)からなるトリブロック共重合体、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)-イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)からなるジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)-イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)からなるアームを3本以上有する星型ブロック共重合体等が挙げられ、特にトリブロック共重合体及びジブロック共重合体が好ましい。これらは、所望の物性・ホットメルト加工性を得る為に、1種又は2種以上を組み合わせ使用することが可能である。

[0055] 重合体ブロック(a)を構成する芳香族ビニル化合物は、特に限定されないが、芳香環を有しかつカチオン重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物が、重合体ブロック(b)との共重合体を製造する点で好ましい。このような化合物としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。なかでも、スチレン、 α -メチルス

チレン、p-メチルスチレン及びインデンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、コストの面から、スチレン、 α -メチルスチレン、又はこれらの混合物を用いることが特に好ましい。

[0056] 重合体ブロック(a)は芳香族ビニル化合物以外の単量体を含んでいても、含んでいなくてもよい。芳香族ビニル化合物以外の単量体を含む場合には、重合体ブロック(a)全体のなかで芳香族ビニル化合物が60重量%以上を占めることが好ましく、さらに、80重量%以上を占めることが好ましい。重合体ブロック(a)全体のなかで芳香族ビニル化合物が60重量%以下の場合、重合体ブロック(a)の凝集力が低下するため好ましくない。重合体ブロック(a)中の芳香族ビニル化合物以外の単量体としては、芳香族ビニル化合物とカチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、イソブチレン、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0057] 芳香族ビニル化合物を構成単量体としてなる重合体ブロック(a)の分子量としては、特に制限はないが、数平均分子量で30,000以下であることが好ましい。このような数平均分子量を満足することにより、ホットメルト加工が可能な(すなわち高温に加熱した時の熔融粘度が低い)材料が得られる。数平均分子量が30,000以上である場合、高温にしても熔融しがたいことから、そのホットメルト加工が困難である。

[0058] 重合体ブロック(a)の数平均分子量は、更に、1,000以上、20,000以下であることが好ましい。重合体ブロック(a)の数平均分子量が低すぎると、室温付近での流動性が上がりコールドフロー性を示すため、形状維持性の点に関して問題が生じる傾向がある。

[0059] 本発明におけるイソブチレン系ブロック共重合体(B1)を構成する重合体ブロック(b)は、イソブチレンを構成単量体としてなる重合体ブロックである。

[0060] 重合体ブロック(b)の分子量としては特に限定されないが、イソブチレン系ブロック共重合体(B1)全体の数平均分子量が以下に記載する好ましい値になるように調整されることが好ましい。

[0061] 重合体ブロック(b)は、イソブチレン以外の単量体を含んでいてもよいし含んでい

くてもよい。イソブチレン以外の単量体を含む場合には、重合体ブロック(b)全体のなかでイソブチレンが60重量%以上を占めることが好ましく、さらに、80重量%以上を占めることがより好ましい。重合体ブロック(b)中のイソブチレン以外の単量体としては、イソブチレンとカチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、上記の芳香族ビニル化合物、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0062] イソブチレン系ブロック共重合体(B1)において、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)とイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)の割合に関しては、特に制限はないが、ガスバリア性とホットメルト性のバランスから、重合体ブロック(a):重合体ブロック(b)が重量比で5:95から40:60であることが好ましく、10:90〜40:60であることがより好ましい。

[0063] イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の分子量にも特に制限はないが、ホットメルト粘着性及び加工性の面から、数平均分子量で3,000〜500,000であることが好ましく、5,000〜300,000であることがより好ましい。イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の数平均分子量が上記範囲よりも低い場合には、室温付近での流動性が高くなり、容易に変形しやすく、一方、上記範囲を超える場合には、高温時の流動性が不十分になり、ホットメルト施工性に劣る傾向がある。

[0064] イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の製造方法としては、特に限定されず、公知の重合方法を用いることができるが、構造の制御されたブロック共重合体を得るためには、下記一般式(1)で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主成分とする単量体成分および芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分を重合することが好ましい。



[式中、Xはハロゲン原子、炭素数1〜6のアルコキシル基及び炭素数1〜6のアシロキシル基からなる群から選択される置換基を表す。R¹、R²及びR³は、それぞれ、水素原子、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、R¹、R²及びR³は、同一であっても異なってもよい。nは1〜6の自然数を示す。]

上記ハロゲン原子としては、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。上記炭素数1〜6のアルコキシル基としては特に限定されず、例えば、メキシ基、エトキシ基、*n*-又はイソプロポキシ基等が挙げられる。上記炭素数1〜6のアシロキシル基としては特に限定されず、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等が挙げられる。上記脂肪族炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、*n*-又はイソプロピル基等が挙げられる。上記芳香族炭化水素基としては特に限定されず、例えば、フェニル基、メチルフェニル基等が挙げられる。

[0065] 上記一般式(1)で表わされる化合物は開始剤となるもので、ルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式(1)の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

[0066] (1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1, 4-ビス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[\text{1, 4-Cl}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1, 3-ビス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[\text{1, 3-Cl}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1, 3, 5-トリス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[\text{1, 3, 5-(ClC}(\text{CH}_3)_2)_3\text{C}_6\text{H}_3]$ 、1, 3-ビス(1-クロルー1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン $[\text{1, 3-(C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{5-(C}(\text{CH}_3)_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]$

これらの中でも特に好ましいのは、(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、ビス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})_2]$ 、トリス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン $[(\text{ClC}(\text{CH}_3)_2)_3\text{C}_6\text{H}_3]$ である。[なお(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼンは、(α -クロロイソプロピル)ベンゼン、(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはクミルクロライドとも呼ばれ、ビス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(α -クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれ、トリス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼンは、トリス(α -クロロイソプロピル)ベンゼン、トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはトリクミルクロライドとも呼ばれる]。

[0067] イソブチレン系ブロック共重合体(B1)を重合により製造する際には、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 BCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 SnCl_4 、 SbCl_5 、 SbF_5

、 WCl_6 、 TaCl_5 、 VCl_5 、 FeCl_3 、 ZnBr_2 、 AlCl_3 、 AlBr_3 等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 、 Me_2AlCl 、 EtAlCl_2 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも、触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 TiCl_4 、 BCl_3 、 SnCl_4 が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式(1)で表される化合物に対して0.1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～50モル当量の範囲である。

- [0068] イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキッド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。
- [0069] イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の重合は必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。
- [0070] これらの溶媒は、イソブチレン系ブロック共重合体(B1)を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用する。上記溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の

容易さを考慮して、重合体の濃度が1〜50wt%、好ましくは5〜35wt%となるように決定される。

[0071] 実際の重合を行うに当たっては、各成分を、冷却下、例えば−100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は−30℃〜−80℃である。上記重合反応は、バッチ式(回分式又は半回分式)で行ってもよいし、重合反応に必要な各成分を連続的に重合容器内に加える連続式で行ってもよい。

[0072] また本発明の組成物のガラス板への粘・接着性を改善する等の目的で、熱可塑性樹脂(B)として分子鎖中又は分子鎖末端に各種官能基を有するものを用いることができる。官能基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシル基等のエーテル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基等のエステル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アシルアミノ基等のアミド基、無水マレイン酸等の酸無水物基、シリル基、アリル基、ビニル基等が挙げられる。熱可塑性樹脂(B)は、これらの官能基の1種のみを有していてもよいし、2種以上を有していてもよい。

[0073] これらの熱可塑性樹脂(B)はプラスチック類、ゴム類、及び熱可塑性エラストマー類の種類に関わらず、1種又は2種以上を組み合わせ使用でき、その配合量は特に限定されないが、イソブチレン系共重合体(A) 100重量部に対して1〜300重量部が好ましく、更に10〜200重量部が好ましい。

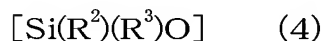
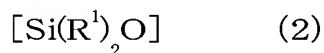
[0074] 化合物(C)は、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物である。ここで、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するとは、1分子中に平均して2個以上のヒドロシリル基を含んでいることを意味する。なお、同一ケイ素原子に水素原子が2個結合している場合は、ケイ素原子結合水素原子(ヒドロシリル基)2個と計算する。

[0075] これらのヒドロシリル基は、イソブチレン系共重合体(A)の末端アルケニル基及び／又は後述する炭素−炭素不飽和結合性官能基を有する化合物(D)と、ヒドロシリル化反応により化学的に結合していることが望ましい。特に、1個のヒドロシリル基が、イソブチレン系共重合体(A)の末端アルケニル基と結合し、他のヒドロシリル基が、後述

する炭素-炭素不飽和結合性官能基を有する化合物(D)と結合していることが望ましい。このように結合することにより、組成物が、十分な接着耐久性を有するようになる。

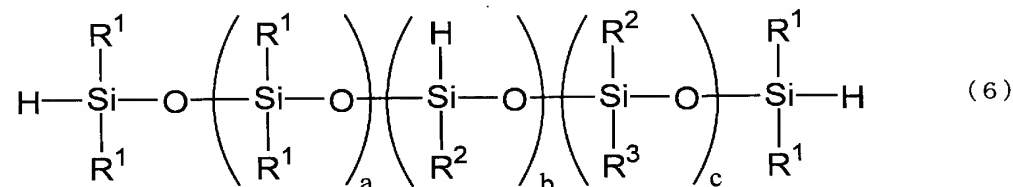
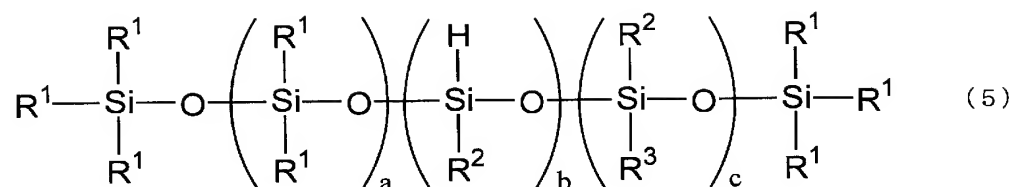
[0076] 1分子当たり平均して2個以上のヒドロシリル基を有する化合物(C)としては、1分子当たり平均して2個以上のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)が好ましいものの一つとして挙げられる。ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)としては、シロキサンユニットが2〜500個の範囲のものが好ましく、更に2〜200個のものが好ましい。シロキサンユニットが500個を超えると、ポリシロキサンの粘度が高く、イソブチレン系重合体(A)への分散が不十分となり、反応にムラが発生しやすくなる。

[0077] 本発明におけるシロキサンユニットとしては、以下の一般式(2)〜(4)が挙げられる。このうち、一般式(3)は、ヒドロシリル基を有するものである。



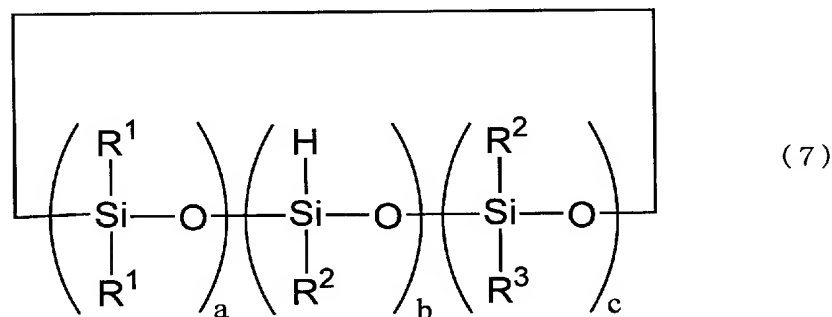
ヒドロシリル基を2個以上有し、シロキサンユニットを2個以上500個以下有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)としては、下記一般式(5)または(6)で表される鎖状ポリシロキサン；

[0078] [化1]



[0079] (式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数6〜18のアリール基、炭素数1〜18のハロゲン化アルキル基、炭素数6〜18のハロゲン化アリール基、炭素数1〜6のアルコキシ基、炭素数6〜10のアリーロキシ基、塩素原子を、 R^3 は炭素数1〜18のアルキル基、炭素数6〜18のアリール基、炭素数1〜18のハロゲン化アルキル基、炭素数6〜18のハロゲン化アリール基、炭素数1〜6のアルコキシ基、炭素数6〜10のアリーロキシ基、塩素原子、炭素数7〜18のアラルキル基、を示す。 a , b , c は、 $a \geq 0$, $b \geq 2$, $c \geq 0$, $2 \leq a + b + c \leq 500$ を満たす整数を表す。)等の化合物を用いることができ、また、下記一般式(7)で表される環状ポリシロキサン;

[0080] [化2]



[0081] (式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数6〜18のアリール基、炭素数1〜18のハロゲン化アルキル基、炭素数6〜18のハロゲン化アリール基、炭素数1〜6のアルコキシ基、炭素数6〜10のアリーロキシ基、塩素原子、炭素数7〜18のアラルキル基、を示す。 a , b , c は、 $a \geq 0$, $b \geq 2$, $c \geq 0$, $2 \leq a + b + c \leq 500$ を満たす整数を表す。)等の化合物を用いることができ、また、下記一般式(7)で表される環状ポリシロキサン;

8のアリール基、炭素数1～18のハロゲン化アルキル基、炭素数6～10のハロゲン化アリール基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリーロキシ基、塩素原子を、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数1～18のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリーロキシ基、塩素原子、炭素数7～18のアラルキル基を示す。 a , b , c は、 $a \geq 0$, $b \geq 2$, $c \geq 0$, $2 \leq a + b + c \leq 500$ を満たす整数を表す。)等の化合物を用いることができる。

[0082] 一般式(2)～(7)中の R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数1～18のアルキル基の場合、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロヘキシル基、 n -オクチル基、ノニル基、ウンデシル基及びヘプタデシル基等を挙げることができる。一般式(2)～(7)中の R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数6～18のアリール基の場合、例えばフェニル基、 p -メチルフェニル基、 p -メトキシフェニル基及び p -tert-ブチルフェニル基等を挙げることができる。

[0083] 一般式(2)～(7)中の R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数1～18のハロゲン化アルキル基の場合、ハロゲン原子としてはF、ClまたはBrであるのがよい。このようなものとして、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、2-クロロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基及び3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができる。一般式(2)～(7)中の R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数6～10のハロゲン化アリール基の場合、ハロゲン原子としてはF、ClまたはBrであるのがよく、例えば p -クロロフェニル基、 m -クロロフェニル基、 m -クロロ- p -メチルフェニル基及び m -クロロ- p -メトキシフェニル基等を挙げることができる。

[0084] 一般式(2)～(7)中の R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数1～6のアルコキシ基の場合、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-メトキシエトキシ基及び2-エトキシエトキシ基等を挙げることができる。一般式(2)～(7)中の R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数6～10のアリーロキシ基の場合、例えばフェノキシ基、 p -メチルフェノキシ基、 p -メトキシフェノキシ基、 p -クロロフェノキシ基、及び m -クロロフェノキシ基等を挙げることができる。

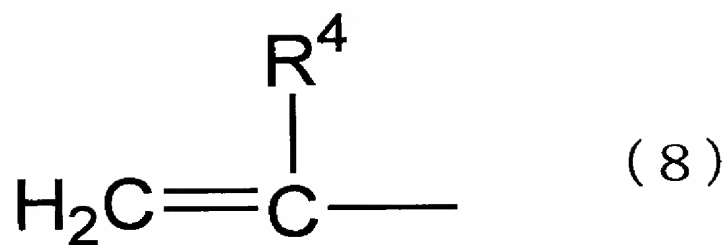
- [0085] 一般式(4)～(7)中の R^3 が炭素数7～18のアラルキル基の場合、例えばベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、1-フェニル-1-メチルエチル、4-メチルフェニルエチル等が挙げられる。
- [0086] 本発明において、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)は、イソブチレン系重合体(A)や他の成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性が良好なものを用いるのが好ましく、化合物(C)として、複数種のを組み合わせて使用することができる。また、化合物(C)は、ヒドロシリル基を有する化合物以外の成分を含有していてもよい。
- [0087] なお、シール材に適した高いゴム弾性を得るためには、化合物(C)は、ヒドロシリル基を1分子中に3個以上含有していることが望ましい。これにより、後述するヒドロシリル化反応による架橋ネットワークが十分成長することとなる。この様に、ヒドロシリル基を1分子中に3個以上含有する化合物を用いて架橋反応を効率的に行う場合は、全ヒドロシリル基含有化合物(C)における、ヒドロシリル基を少なくとも3個有する化合物の含有量は、10重量%以上であることが好ましい。
- [0088] イソブチレン系重合体(A)と化合物(C)は、任意の割合で混合することができるが、ヒドロシリル化反応の面から、イソブチレン系重合体(A)のアルケニル基と化合物(C)のヒドロシリル基の比がモル比で(アルケニル基/ヒドロシリル基)0.01～10の範囲にあることが好ましく、0.03～5であることがより好ましい。モル比が10を超えると、ヒドロシリル化反応が不十分となり、シール材組成物の強度及び接着性が低下しやすい。また、0.01未満であると、組成物中に活性なヒドロシリル基が多く残り、クラック、ボイドが発生し易く、均一で強度のある組成物が得られにくくなる傾向がある。
- [0089] 本発明のシール材組成物は、イソブチレン系重合体(A)が、化合物(C)によりヒドロシリル化架橋されていることが、高温での形状維持性の点で好ましい。化合物(C)によるヒドロシリル化架橋は、イソブチレン系重合体(A)の一部が架橋されていれば良く、また完全に架橋されていても良い。
- [0090] イソブチレン系重合体(A)の化合物(C)によるヒドロシリル化架橋は、いずれの段階で実施しても良いが、組成物の剛性及びゴムの弾性の観点から、熱可塑性樹脂(B)との溶融混練時に動的に架橋することが好ましい。

- [0091] 本発明において、化合物(C)とイソブチレン系重合体(A)及び／又は後述する化合物(D)との間のヒドロシリル化反応(架橋)は、これらを混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、さらに反応触媒としてのヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、遷移金属触媒等が挙げられる。
- [0092] 有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。
- [0093] アゾ化合物としては特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾイソブチロバレロニトリル等が挙げられる。
- [0094] また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジアリルテトラメチルジシロキサン錯体等の白金アリルシロキサン等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。これらのうち、相溶性、反応効率の点で、白金アリ

ルシロキサンが最も好ましい。

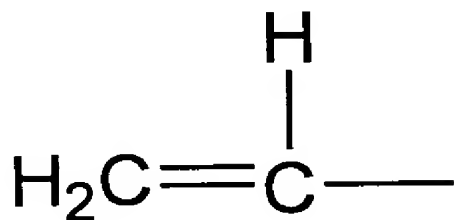
- [0095] 上記ヒドロシリル化触媒の使用量としては、特に制限はないが、イソブチレン系重合体(A)のアルケニル基及び／又は化合物(D)の炭素-炭素不飽和結合の総mol数を1molとした場合、 10^{-1} ～ 10^{-8} molの範囲で用いるのが良く、好ましくは 10^{-2} ～ 10^{-7} molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと、ヒドロシリル化反応が十分に進行しにくくなる傾向がある。また、ヒドロシリル化触媒は高価であるため、 10^{-1} molを超えて用いないのが好ましい。
- [0096] 本発明のシール材組成物には、ガラスなどの基材との接着保持性を向上させるために、更に、(A)成分とは異種の炭素-炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)を適宜配合することができる。
- [0097] 炭素-炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)は、上記のイソブチレン系重合体(A)のアルケニル基と化合物(C)のヒドロシリル基との反応と同様に、ヒドロシリル基を有する化合物(C)とヒドロシリル化反応し、化学的に結合されている状態が好ましい。化合物(D)としては、ヒドロシリル基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであることが好ましく、また、ヒドロシリル基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のいずれに存在してもよい。
- [0098] 化合物(D)は、重合体系の化合物と単量体系化合物に分類できる。重合体系化合物としては、例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、ポリイソブチレン系以外の飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。
- [0099] また単量体系化合物としては、例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系:直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系:複素環系の化合物、シリコン系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。
- [0100] 化合物(D)のヒドロシリル基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、特に限定されないが、下記一般式(8)

[0101] [化3]



[0102] (式中 R^4 は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

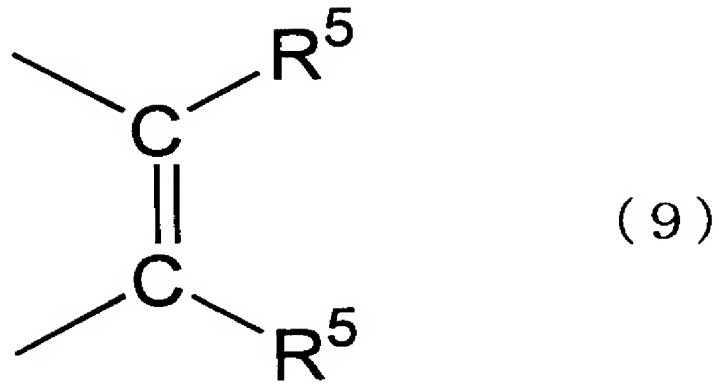
[0103] [化4]



[0104] で示される基が特に好ましい。

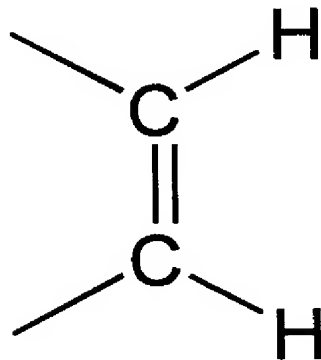
[0105] 化合物(D)のヒドロシリル基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(9)

[0106] [化5]



[0107] (式中 R^5 は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される脂環式の基が、シーラ材組成物の耐熱性を向上させ得る点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

[0108] [化6]

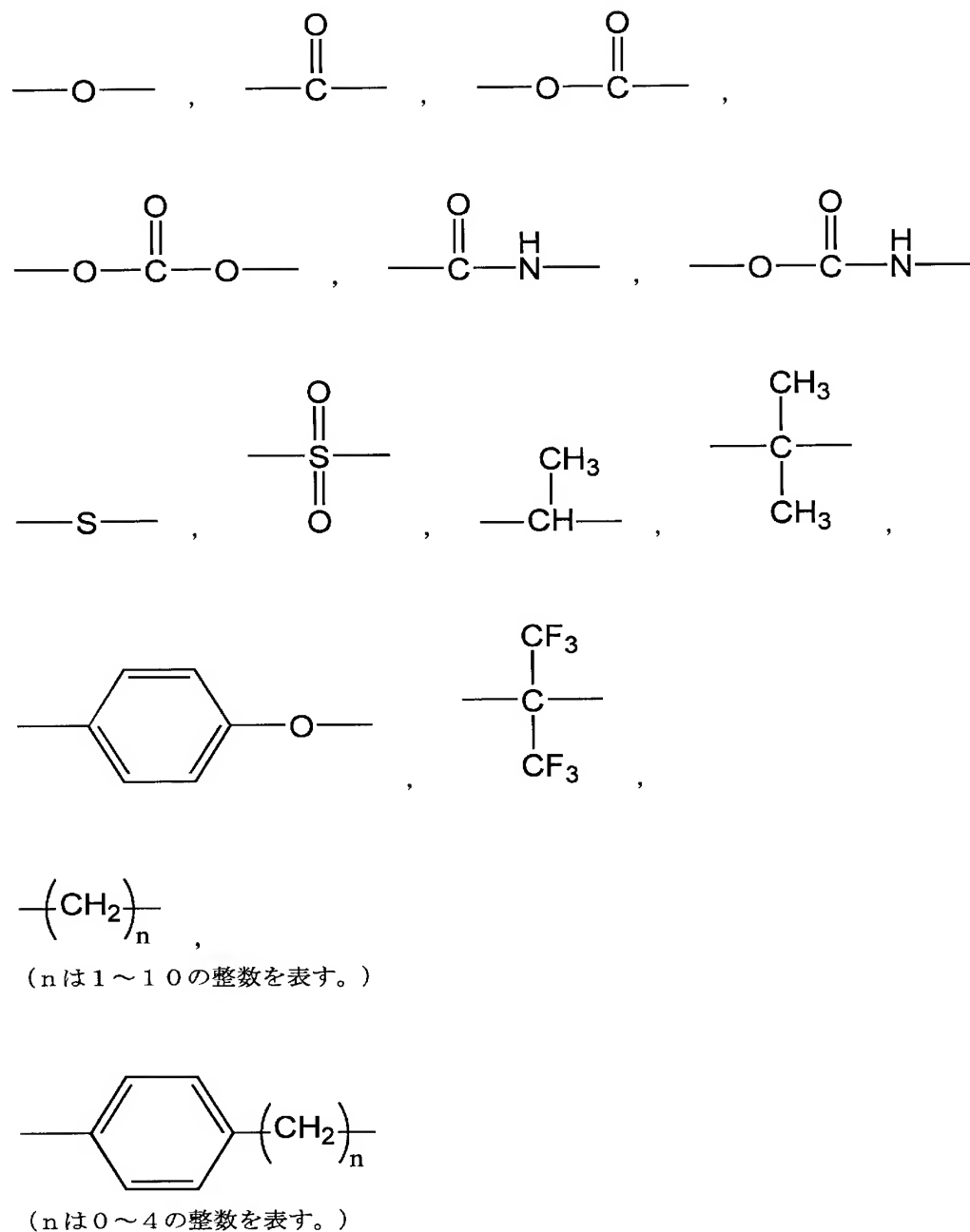


[0109] で示される脂環式の基が特に好ましい。

[0110] ヒドロシリル基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は、化合物(D)の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価

以上の置換基としては炭素数0〜10の置換基であれば特に限定されないが、イソブチレン系重合体(A)との相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

[0111] [化7]



[0112] が挙げられる。

[0113] 化合物(D)の具体的な例としては、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-ウンデセン、出光石油化学社製リニアレン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2,

3, 3-トリメチル-1-ブテン、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン等のような鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、 α ピネン、 β ピネン等のような環状脂肪族炭化水素系化合物類、スチレン、 α メチルスチレン、インデン、フェニルアセチレン、4-エチニルトルエン、アリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテン等のような芳香族炭化水素系化合物、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン等の脂肪族系化合物類、1, 2-ジメトキシ-4-アリルベンゼン、*o*-アリルフェノール等の芳香族系化合物類、モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等の置換イソシアヌレート類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシラン等のシリコン化合物等が挙げられる。さらに、片末端アリル化ポリエチレンオキサイド、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系樹脂、片末端アリル化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類等も挙げることができる。

[0114] 構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はなく種々のものを用いることができる。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

[0115] 化合物(D)は、炭素-炭素二重結合以外の反応性基を有することが好ましい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られるシール材組成物の接着性が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、接着性が高くなりやすいという点においては、反応性基を、平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエ

ーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0116] 上記のような化合物(D)は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

[0117] 化合物(D)は、組成物中に、任意の割合で混合することができるが、ヒドロシリル化反応の面から、化合物(D)中の炭素-炭素二重結合と化合物(C)中のヒドロシリル基のモル比(炭素-炭素二重結合/ヒドロシリル基)が、0.01-10の範囲にあることが好ましく、0.02-5であることがより好ましい。モル比が10を超えると、ヒドロシリル化反応が不十分となり、シール材組成物の接着性が低下しやすい。また、0.01未満であると、組成物中に活性なヒドロシリル基が多く残り、クラック、ボイドが発生し易く、均一で強度のある組成物が得られにくくなる傾向がある。

[0118] 次に、イソブチレン系共重合体(A)の末端アルケニル基と、化合物(C)のヒドロシリル基と、化合物(D)の炭素-炭素不飽和結合性官能基との間で行われる反応について説明する。

[0119] 本発明のシール材組成物は、上記の通り、ヒドロシリル基を有する化合物(C)が、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)及び/又は炭素-炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)とヒドロシリル化反応し、結合された状態にあるのが好ましい。化合物(C)をイソブチレン系重合体(A)及び化合物(D)の両成分とヒドロシリル化反応させる場合は、i)化合物(C)とイソブチレン系重合体(A)を反応させた後、化合物(D)を添加し、化合物(C)と化合物(D)と反応させる方法、ii)化合物(C)と化合物(D)を反応させた後、イソブチレン系重合体(A)を添加し、化合物(C)とイソブチレン系重合体(A)と反応させる方法、iii)イソブチレン系重合体(A)と化合物(D)を同時期に化合物(C)と反応させる方法等の手段を採用することができるが、その方法は特に問うものではない。

[0120] 前述したイソブチレン系重合体(A)の化合物(C)によるヒドロシリル化架橋は、これら二つの成分が含有された状態で達成されるが、更に化合物(D)を含有した条件下でも達成できる。また、化合物(D)と化合物(C)を、予めヒドロシリル化反応により反応せしめ、化合物(D)で官能化された化合物(C)を調整した後、化合物(C)内に残

存したヒドロシリル基とイソブチレン系重合体(A)の末端アルケニル基とを更にヒドロシリル化反応により結合させる手段を採用することもできるが、その方法は特に問うものではない。

[0121] 本発明のシール材組成物には、ガラスなどの基材との接着保持性を向上させるために、更にアミン類、アミド類及びカルボン酸ヒドラジド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の窒素原子含有化合物(E)を適宜配合することができる。アミン類、アミド類、ヒドラジン類、カルボン酸ヒドラジド類よりなる群から選ばれる少なくとも1つの窒素原子含有化合物(E)は、基材との長期的な接着性を高める効果がある。このような窒素原子含有化合物(E)としては、アミン類、アミド類、ヒドラジン類、及びカルボン酸ヒドラジド類の官能基を有していれば特に制限は無いが、アミノ類としては $(-\text{NH}_2)$ 基、 $(-\text{NH}-)$ 基等のアミノ基を有していれば良く；アミド類としては $(-\text{CO}\cdot\text{NH}_2)$ 基、 $(-\text{CO}\cdot\text{NH}-)$ 基、 $((-\text{CO})_2\cdot\text{NH})$ 基等のアミド基を有していれば良く；ヒドラジン類としては $(-\text{NH}\cdot\text{NH}_2)$ 基、 $(-\text{NH}\cdot\text{NH}-)$ 基等のヒドラジド基を有していれば良く；カルボン酸ヒドラジド類としては $(-\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)$ 、 $(-\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}-)$ 基等のカルボン酸ヒドラジド基を有していればよい。これらの窒素含有官能基は1分子中に少なくとも一種含有すれば良く、複数種含有しても良い。窒素原子含有化合物(E)中に存在するアミノ基、アミド基、ヒドラジド基、カルボン酸ヒドラジド基以外の官能基としては、使用可能な範囲で特に制限ないが、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、メルカプト基、水酸基、イソシアネート基、グリシジル基等が例示させる。

[0122] この様な窒素原子含有化合物(E)の具体的な例としては；メチルアミン($\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$)、ジメチルアミン($(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}$)、エチレンジアミン($\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$)、ヘキサメチレンジアミン($\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{NH}_2$)等の非環式アミン類；飽和脂環式アミン類；不飽和脂環式アミン類；シクロテルペンアミン類；アニリン($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$)、クロロアニリン($\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$)、ジフェニルアミン($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{NH}$)、1-ナフチルアミン($\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2$)、フェニレンジアミン($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$)、ベンジジン($\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$)等の芳香族アミン類；モノアミノエタノール($\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$)等のアミノアルコール類；アミノベンズアルデヒド等のアミノアルデヒド類；アミノケトン類；グリシン($\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$)、サルコシン($\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$)等のアミノ酸類；ヘキサナムド($\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot$

NH_2)、スクシンアミド($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$)、4-アセトアミド安息香酸($p\text{-(C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$)、アジピン酸ジアミド($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$)等を有するアミド類;ジシアンジアミド($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$);1, 1-ジメチルジアジン($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、1, 2-ジフェニルジアジン($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)等のヒドラジン類;アセトヒドラジド($\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$)、ベンゾヒドラジド($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$)、シクロヘキサンカルボヒドラジド($c\text{-C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$)、アジピン酸ジヒドラジド($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$)、イソフタル酸ジヒドラジド($m\text{-C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$)等のカルボン酸ヒドラジド類等が挙げられる。これらのうちで、ヘキサメチレンジアミン、ベンジジン、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等が好ましく、特にガラス接着性の点で、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のカルボン酸ジヒドラジド類が好ましい。

[0123] 窒素原子含有化合物(E)は、1種類のみを単独で使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良く、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A) 100重量部に対し、0.01〜50重量部の範囲で使用するのが好ましい。特に、0.1〜30重量部の範囲で使用するのが好ましい。

[0124] また、窒素原子含有化合物(E)が常温で固体である場合、その粒子径が1mm以下であるのが好ましく、200 μm 以下であるのが更に好ましい。粒径が1mm以上の場合、分散性が悪くなり、良好な接着性を発現しにくくなる。

[0125] 本発明のシール材組成物には、各用途に合わせた要求特性に応じて、更に、粘着付与樹脂(F)、無機充填材(G)、可塑剤(H)、及びアルコキシシラン化合物(I)を適宜配合することができる。

[0126] 粘着付与樹脂(F)としては、数平均分子量300〜3,000、JIS K-2207に定められた環球法に基づく軟化点が60〜150℃である低分子の樹脂であって、ロジンおよびロジン誘導体、ポリテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂およびそれらの水素化物、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂およびその水素化物、芳香族系石油樹脂およびその水素化物、脂肪族芳香族共重合系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂およびその水素化物、スチレンまたは置換スチレンの低分子量重合体が例示される。

- [0127] このような粘着付与樹脂(F)は、ホットメルト粘着性を高める効果を有する。このような目的を達成するためには、イソブチレン系重合体(A)に相溶する粘着付与樹脂(F)を配合することが望ましい。このような粘着付与樹脂(F)として、例えば、脂環族系石油樹脂およびその水素化物、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂の水素化物、ポリテルペン樹脂などが好適に用いられる。
- [0128] 粘着付与樹脂(F)の配合量は特に限定されないが、イソブチレン系重合体(A) 100重量部に対して1〜300重量部であるのが好ましく、ガスバリア性と粘着性の両立の点から、さらに好ましくは1〜100重量部である。
- [0129] 無機充填材(G)は、本発明のシール材組成物の剛性を向上させる効果があり、また、使用温度域での形状維持性が向上させ、またホットメルト時の垂れを抑制する効果を有する。無機充填材(G)としては、特に制限はなく従来公知のものを使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、熔融シリカ、結晶シリカ、珪藻土、クレー、タルク、雲母、カオリン、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等よりなる群から選択される少なくとも1種を使用することができる。これらのうちで、少量で剛性を向上させる効果を有するカーボンブラックが特に好ましく、吸油量の高いものをを用いることが更に好ましい。
- [0130] 無機充填材(G)の配合量は、イソブチレン系重合体(A) 100重量部に対して1〜200重量部であることが好ましい。これは、無機充填材(G)を多量に添加すると、ホットメルト時の流動性が悪化するためである。
- [0131] 可塑剤(H)としては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸ジブチルなどの二塩基酸ジアルキル、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、液状ポリイソプレンなどの低分子量液状ポリマーが例示され、これらのいずれも使用することができる。このような可塑剤は、ホットメルト時の流動性を向上させる効果があり、このような目的を達成し、ブリードアウトを防止するためには、イソブチレン系重合体(A)に相溶する可塑剤を配合することが望ましく、パラフィン系プロセスオイル、液状ポリブテン、及び液状ポリイソブチレンなどが好適に用いられる。

- [0132] 可塑剤の配合量は特に限定されないが、通常、イソブチレン系重合体(A)100重量部に対して1〜300重量部であり、好ましくは1〜100重量部である。
- [0133] アルコキシシラン化合物(I)は、アルコキシシリル基を有する化合物であり、基材との長期的な接着性を高める効果があり、要求特性に応じて適宜使用できる。アルコキシシリル基種は、使用可能な範囲で特に制限ないが、例えば、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、オキシムシリル基等の加水分解性基を有したものが例示される。アルコキシシラン化合物中に存在するアルコキシシリル基以外の官能基としては、使用可能な範囲で特に制限ないが、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、メルカプト基、水酸基、イソシアネート基、アミノ基、アミド基、グリシジル基等が例示させる。より具体的な例として、エチルシリケート、シリケート縮合物、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン等が例示される。これらのうちで、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基を有しているアルコキシシラン化合物は、本発明のシール材組成物のガラス接着性の点で特に好ましい。
- [0134] アルコキシシラン化合物は、1種類のみを単独で使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良く、イソブチレン系重合体(A)100重量部に対し、0.01〜50重量部の範囲で使用するのが好ましい。特に、0.1〜30重量部の範囲で使用するのが好ましい。
- [0135] 本発明のシール材組成物には、更に乾燥剤を添加することができる。乾燥剤としては、ゼオライト、シリカゲル、アルミナが例示され、これらのいずれも使用することができる。このような乾燥剤は、本発明のシール材組成物の水蒸気透過率を減少させ、複層ガラスのガラス板に挟まれた空隙部が湿気によって曇ることを防ぐことができる。乾燥剤の配合量はイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して1〜100重量部であることが好ましい。

- [0136] また、本発明のシール材組成物には、物性を損なわない範囲で、更に酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、難燃剤等を適宜配合することができる。公知のブロッキング防止剤、帯電防止剤、着色剤、無機ないし有機抗菌剤、滑剤なども加えることができる。
- [0137] 酸化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、たとえばフェノール系、アミン系、硫黄系、リン系、ヒドラジン系、アミド系等が挙げられる。フェノール系やアミン系はラジカル連鎖を禁止し、一次酸化防止剤として用いられるが、フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクトキシフェノール、ステアリル-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 4, 6-トリリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオ)1, 3, 5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-*t*-ブチル)ベンジルマロネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、ビス[3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-*s*-ブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1, 3, 5-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス[(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチル)フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチル

フェノール)モノアクリレート、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0138] アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニレン-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノリンからなる重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0139] 硫黄系やリン系酸化防止剤は、過酸化物を分解し二次酸化防止剤として用いられるが、硫黄系系酸化防止剤としては、例えば、チオビス(β -ナフトール)、チオビス(N-フェニル- β -ナフチルアミン)、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ドデシルメルカプタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルイソプロピルキサンテート、ジオクタデシルサルファイド、等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0140] リン系酸化防止剤としては、例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C12~15混合アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホス

ファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4, 4' -イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4, 4' -ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)・1, 6-ヘキサンジオールジホスファイトフェニル・4, 4' -イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4, 4' -イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1, 3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4, 4' -イソプロピオデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジノニルフェニルホスファイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4' -ビフェニレンジホスファイトなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0141] ヒドラジン系、アミド系酸化防止剤は、ラジカルを開始を防止する性質を有しており、例えば、N-サリシロイル-N' -アルデヒドヒドラジン、N, N' -ジフェニルオキサイド等が挙げられる。
- [0142] これらの酸化防止剤は単独で用いてもよく、また、種類に関係なく2種以上を併用してもよい。更に、酸化防止剤と併用することにより酸化防止効果を向上させるものとして、クエン酸やリン酸等が挙げられる。
- [0143] 紫外線吸収剤としては、一般に用いられている紫外線吸収剤、例えば、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' , 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' , 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-クロロベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4,4' -ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；フェニルサルチレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のサルチレート系；2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェ

ニル]2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*tert*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系;エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、メチル-2-カルボメトキシ-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレート等のアクリロニトリル系等が挙げられ、これらのうちではベンゾトリアゾール系が好ましい。これらの紫外線吸収剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0144] 光安定剤としては、一般に用いられている光安定剤、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 3, 4-テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)ブタン、1, 2, 3, 4-テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)ブタン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、2-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1, 2, 3, 4-ブタン-テトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ[5, 5]ウンデカンの重縮合物、1-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)ペンタン、1-[2-[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テト

ラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0145] 本発明のシール材組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、攪拌機を備えた熔融釜又は一軸若しくは二軸の押出機を用いて機械的に混合する方法を用いることができる。このときに、必要に応じて加熱することも可能である。また、適当な溶剤に配合剤を投入し、これを攪拌することによって組成物の均一な溶液を得た後、溶剤を留去する方法も用いることができる。
- [0146] イソブチレン系重合体(A)と熱可塑性樹脂(B)の熔融混合時に、イソブチレン系重合体(A)を、化合物(C)で動的に架橋することによって本発明のシール材組成物を製造する場合は、以下に例示する方法によって好ましく行うことができる。
- [0147] 例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を用いて製造する場合は、1)化合物(C)及び(E)以外の全ての成分を均一になるまで熔融混練し、化合物(C)を添加して架橋反応が十分に進行したのち、化合物(E)を添加し更に混練する方法、2)イソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、及び化合物(C)を十分に熔融混合し、更に混練しながら触媒を添加し(A)を動的に架橋した組成物を得る。その後(A)、(B)、(C)、及び触媒以外の成分を添加し更に混練する方法、3)イソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、化合物(C)、及び化合物(E)と触媒以外の成分を十分に熔融混合し、更に混練しながら触媒を添加し(A)を動的に架橋した組成物を得る。その後化合物(E)を添加し更に混練する方法、等を採用することができる。
- [0148] また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の熔融混練装置を用いて製造する場合は、1)化合物(C)及び(E)以外の全ての成分を、予め押出機等の熔融混練装置によって均一になるまで熔融混練した後、ペレット化し、化合物(C)をドライブレンドした後、さらに押出機等の熔融混練装置で熔融混練して、イソブチレン系重合体(A)を動的に架橋し、そこに押出機のシリンダーの途中から化合物(E)を添加してさらに熔融混練する方法、2)化合物(C)及び(E)以外のすべての成分を押出機等の熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から化合物(C)を添加して更に熔融混練し、(A)を動的に架橋し、そこに押出機のシリンダーの途

中から化合物(E)を添加してさらに熔融混練する方法、3)イソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、及び化合物(C)を押出機等の熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から触媒を添加し更に熔融混練し(A)を動的に架橋し、そこに押出機のシリンダーの途中から上記以外の成分を添加してさらに熔融混練する方法、等を採用することができる。

- [0149] 熔融混練と同時に動的架橋を行うに当たっての混練条件としては、熱可塑性樹脂(B)が熔融する温度以上であればよく、260℃以下が好ましい。
- [0150] 本発明のシール材組成物は、さらに必要に応じ、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成形方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形等によって成形することができる。
- [0151] 本発明のシール材組成物の複層ガラスシール材、及びスペーサーとしての施工方法に関しては、特に制限はないが、例えば、シール材組成物を所定の形状とする成形操作と連続して、得られた成形物を2枚以上のガラス板が対向配置された複層ガラス材料の端部に配置する。この際、成形機から出た高温の組成物を用いることにより、ガラス板との高い接着性(ホットメルト粘着性)が得られる。また、アプリケータなどの装置を用いて組成物の温度低下を抑制しながら、複層ガラス材料に適用してもよい。この装置としては加熱可能なものが好ましい。
- [0152] 本発明の樹脂組成物をシール材として用いた複層ガラスに使用するガラス板は特に制限されず、このようなガラス板としては、通常、建材、車両などに広く使用されている窓、ドアなどのガラス板、強化ガラス、合わせガラス、金属網入りガラス、熱線吸収ガラス、さらには、熱線反射ガラス、低反射率ガラスなどのように、内面に金属や他の無機物を薄くコーティングしたガラス板、有機ガラスと呼ばれるアクリル樹脂板、ポリカーボネート板などが挙げられる。また、複層ガラスは2枚のガラス板から構成されるものでもよく、3枚以上のガラス板から構成されるものでもよい。
- [0153] また、必要に応じて、本発明の組成物が接するガラス面に溶剤に溶解した接着剤やプライマーを塗布し風乾しておき、適当な直径のシリンダーを有する汎用の押出機を用い、前記シール材組成物を、例えば80〜200℃の温度で熔融させ、適当な先端形状をもつダイから押出ながら、2枚のガラス板間に介在させて冷却することによ

て形成することもできる。

- [0154] なお、以上に示したガラスの複層化の方法は一例であって、本発明の複層ガラス用シール材を使用した複層ガラスの製造方法自体は上記方法に限定されず、例えば、前記シール材組成物から予め所望形状のスペーサー兼シール材を成形しておき、これを例えば2枚のガラス板で熱圧着させて形成してもよい。

実施例

- [0155] 以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

- [0156] (製造例1) [末端にアルケニル基を有するイソブチレン系共重合体 (APIB) の製造]

2Lセパラブルフラスコに、三方コック、熱電対、攪拌シールをつけ、窒素置換を行った。窒素置換後、三方コックを用いて窒素をフローした。これにシリンジを用いてトルエン785ml、エチルシクロヘキサン265mlを加えた。溶剤添加後、カールフィッシャー水分計にて水分量を測定した。測定後、 -70°C 程度まで冷却した。イソブチレンモノマー277ml (2933mmol)を加えた。再度 -70°C 程度まで冷却後、p-ジクミルクロライド0.85g (3.7mmol) およびピコリン0.68g (7.4mmol) をトルエン10mlに溶解して加えた。反応系の内温が -74°C となり安定した時点で、四塩化チタン19.3ml (175.6mmol)を加えて重合を開始した。重合反応が終了した時点(重合開始から90分)で、75%アリルトリメチルシラン/トルエン溶液1.68g (11.0mmol)を添加し、さらに2時間反応させた。その後、 50°C 程度に加熱した純水で触媒を失活させ、さらに有機層を純水(70°C 〜 80°C)で3回洗浄し、有機溶剤を減圧下 80°C にて除去した。これにより、数平均分子量が45500、1分子あたり2.0個の末端アリル基を含有したイソブチレン系共重合体を得られた。

- [0157] 尚、本願明細書中の数平均分子量はWaters社製510型GPCシステム(溶媒としてクロロホルムを使用し、流量は1mL/分とした)により測定し、ポリスチレン換算の値を示した。

- [0158] (製造例2) [スチレン-イソブチレン-スチレントリブロック共重合体 (SIBS) の製造]
- 2Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘ

キサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)456.1mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)656.5mLを加え、重合容器を -70°C のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー232mL(2871mmol)が入った三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン(登録商標)製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.647g(2.8mmol)及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g(14mmol)を加えた。次にさらに四塩化チタン8.67mL(79.1mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ -70°C に冷却しておいたスチレンモノマー77.9g(748mmol)、n-ヘキサン23.9mLおよび塩化ブチル34.3mLの混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、約40mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

[0159] 反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を 60°C で24時間真空乾燥することにより目的のイソブチレン系トリブロック共重合体を得た。尚、スチレン添加前のイソブチレン重合体の数平均分子量は50,000であり、スチレン重合後のブロック共重合体の数平均分子量は67,000であった。

[0160] (製造例3)[スチレン-イソブチレン-ジブロック共重合体(SIB)の製造]

500mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)84.9mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)122.2mLを加え、重合容器を -70°C のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー78.3mL(828.8mmol)が入った三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン(登録商標)製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。クミルクロライド0.217g(1.4mmol)及びN,N-ジメチルアセトアミド0.12g(1.4mmol)を加えた。次にさらに四塩化チタン1.54mL(14.0mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から120分攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、スチレンモノマー9.48g(91.0mmol)を重合

容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

[0161] 反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のイソブチレン系ジブロック共重合体を得た。尚、数平均分子量は48000であった。

[0162] 以下に実施例1〜35及び比較例1〜8で用いた材料の略号とその具体的な内容を記す。

[0163] [実施例等記載成分の内容]

A成分

APIB:末端にアルケニル基を有するイソブチレン系共重合体(製造例1)

IIR:ブチルゴム(ブチル065、JSR(株)製)

B成分

SIBS:スチレン-イソブチレン-スチレントリブロック共重合体(製造例2)

SIB:スチレン-イソブチレン-ジブロック共重合体(製造例3)

TPU:熱可塑性ポリウレタンエラストマー(パンドックス(登録商標)T-1375、ディーアイシーバイエルポリマー(株)製)

PP:ポリプロピレン(グラントポリプロ(登録商標)J215W、グラントポリマー社製)

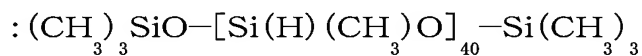
PE:ポリエチレン(ハイゼックス(登録商標)2200J、三井化学(株)製)

EOC:エチレン-オクテン共重合体(ENGAGE8150、ダウ社製)

IIR:ブチルゴム(ブチル065、JSR(株)製)

C成分

ヒドロシシル基含有化合物:下記の化学式で表されるポリシロキサン



IIR架橋剤

:酸化亜鉛4部、ステアリン酸1部、硫黄2部、テトラメチルチウラムジスルフィド1部、及びジベンゾチアジルジスルフィド0.5部の混合物

E成分

ADH:アジピン酸ジヒドラジド(日本ヒドラジン工業(株)製)

IDH:イソフタル酸ジヒドラジド(日本ヒドラジン工業(株)製)

DCDA:ジシアンジアミド(東京化成工業(株)製)

F成分

石油樹脂:(アルコン(登録商標)P-100、荒川化学工業(株)製)

G成分

CB:カーボンブラック(F200、旭カーボン(株)製)

H成分

パラフィン系:プロセスオイル(PW-380、出光興産(株)製)

ポリイソブチレン系:(出光ポリブテン300H、出光興産(株)製)

I成分

ビニル系:ビニルトリメトキシシラン

メタクリル系:3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

アミノ系:3-アミノプロピルトリメトキシシラン

触媒

Pt:0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジアルケニルジシロキサン錯体、3重量%キシレン溶液。

[0164] (実施例1〜9、及び比較例1、2)

まず、表1に示す割合で予めイソブチレン系重合体(A)、及び(I)成分のビニル系アルコキシシラン化合物を120℃以下の条件下溶融混合する。この混合物と熱可塑性樹脂(B)、粘着付与樹脂(F)、無機充填材(G)、可塑剤(H)、及び架橋触媒成分を表1に示す割合で、100〜180℃の条件下、ラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて十分に溶融混練した後、ヒドロシリル基を有する化合物(C)を混練下に添加し、動的に架橋する。その後更に残りの(I)成分(ビニル系以外)を添加し溶融混練することにより、シール材組成物を製造した。

[0165] [透湿度試験片の製造]

得られた樹脂組成物を100〜200℃の条件下で加熱プレスし、1mm厚シートを製造した。

[0166] [ガラス粘着性、形状維持性試験片の製造]

得られた樹脂組成物を100～200℃の条件下で加熱プレスし、10mm幅×50mm長×12mm厚に成形した。この試験片を50mm幅×50mm長×5mm厚の2枚のガラス板に挟み、100～170℃のオーブン内で30分養生することによって試験片を製造した。

[0167] [評価方法]

(透湿度)

JIS Z 0208に従い、40℃、90%RHでの透湿度を測定した。

[0168] (形状維持性試験)

片側のガラス板を固定し、他方のガラス板に3Kgの荷重を15分間かけ、25℃の温度条件下で被荷重側のガラス板の下降移動量を測定し、移動量が0.5mm以下のものを○、それ以上を×とした。結果を表1に記す。

[0169] (ガラス接着性試験)

2枚のガラス板間隔が初期(製造後)の10%伸び変形した状態で、25℃の温度条件下1週間放置し、ガラスと材料界面との粘接着度合いを観察し、接着面積が変形させる前(初期)と変わらないものを○、剥離がみられたものを×とした。結果を表1に記す。

[0170] また、以下に実施例1～9及び比較例1、2で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

[0171] [表1]

[illegible]

[0172] 透湿度は、実施例1〜9、比較例1及び2全てにおいて $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下であり、良好な値を示した。

[0173] 実施例1〜9の、本発明のアルケニル末端イソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、及びヒドロシリル基含有化合物(C)を含有する組成物が、ガラス接着性及び形状維持性に優れていたのに対し、イソブチレン系のゴムであるブチルゴムを主成分とする比較例1はコールドフロー性が高く容易に変形し、スペーサーとしての役割を十分に発揮できない結果であった。また、ブチルゴムを熱可塑性樹脂(PP)との熔融混練下に、硫黄により動的に架橋した比較例2は、形状保持性はあるものの、ガラス接着性が不十分で容易に剥離するものであった。これは、ガラスとの接着性に対し、ヒドロシリル化反応によって導入されるシロキサン部位、若しくは部分的なSi-Hの加水分解によるSi-OH基の生成が効果的に作用したことを示していると考えられる。

[0174] (実施例10〜21、及び比較例3〜5)

表2及び3に示す割合で予めイソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、ヒドロシリル化触媒、及び化合物(D)を 120°C 以下の条件下熔融混合した。この混合物に化合物(C)を表2に示す割合で添加し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて十分に熔融混練した。その後、粘着付与樹脂(F)、無機充填材(G)、及び可塑剤(H)を表2及び3に示す割合で、 $100\sim 180^\circ\text{C}$ の条件下更に熔融混練することにより、シール材組成物を製造した。

[0175] [透湿度試験片の製造]

得られた樹脂組成物を $100\sim 200^\circ\text{C}$ の条件下で加熱プレスし、 0.9mm 厚シートを製造した。実施例10〜21の組成物からは、容易にシートを成形することが可能であった。

[0176] [硬度試験片の製造]

得られた樹脂組成物を $100\sim 200^\circ\text{C}$ の条件下で加熱プレスし、 12mm 厚シートを製造した。

[0177] [ガラス粘着性試験片の製造]

得られた樹脂組成物を $100\sim 200^\circ\text{C}$ の条件下で加熱プレスし、 30mm 幅 $\times 50\text{mm}$ 長 $\times 0.3\text{mm}$ 厚に成形した。この試験片を 50mm 幅 $\times 50\text{mm}$ 長 $\times 5\text{mm}$ 厚のガラス

板に乗せ、150〜180℃のオーブン内で2Kgの荷重をかけながら30分養生することによって試験片を製造した。

[0178] [評価方法]

(透湿度)

JIS Z 0208に従い、40℃、90%RHでの実施例10及び17の組成物の透湿度を測定した。

[0179] 実施例1および8のサンプルについて透湿度を測定したところ、実施例10の透湿度は $0.6\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 、実施例17の透湿度は $0.4\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ であった。

[0180] (硬度)

JIS K 6252に従い、試験片は12.0mm圧プレスシートを用いた。

[0181] 実施例10、11、19のサンプルについて硬度測定を行なったところ、実施例10の硬度は40、実施例11の硬度は33、実施例19の硬度は45であった。

[0182] (ガラス接着性試験)

試験片を室温で1日養生した後、JIS K5400のXカット試験法に準じて、カッターナイフで組成物シートに切り込みを入れ、JIS Z1522規定の粘着テープを組成物シート面に貼り、そのテープを剥ぎ取った後に、ガラス面上に組成物シートが残っていたものを○、剥離が見られたものを×とした。結果は表2及び3の初期接着性欄に記す。

[0183] 試験片を室温で1日養生した後、更に80℃の温水に14日浸漬した後取り出し、その後2時間室温で養生した後に、上記同様の試験を行った結果は、表2及び3の耐温水接着性欄に記す。

[0184] [表2]

成分	名称	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
A	APIB	100	100	100	100	100	100	100
	IIR							
B	SIBS	100						
	SIB		100	100	100	100	100	150
	TPU							
	PE							
	IIR							
C	ヒドロシル基含有化合物	6	6	5	6	6	6	6
	IIR架橋剤							
D	アリルゲルシールエーテル	9	9					9
	無水マレイン酸			8				
	α -メチルスチレン							
	モノアリルジグリシジルイソシアレート				10			
	トリアリルイソシアレート					10		
	アリロキシエチルメタクリレート						10	
F	石油樹脂							
G	CB							
H	ポリイソブチレン系							
触媒	Pt	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	初期接着性	○	○	○	○	○	○	○
	耐温水接着性	○	○	○	○	○	○	○

[0185] [表3]

成分	名称	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例3	比較例4	比較例5
A	APIB	100	100	100	100	100	100	100	100
	IIR								
B	SIBS	30	70			50			
	SIB	70	30						
	TPU			30					
	PE				25		25	25	25
C	IIR				50				
	ヒドロシリ基含有化合物	9	9	6	6	6	6	6	8.5
D	IIR架橋剤								
	アリルゲルジエーテル	9	8	7		9	9	9	4
	無水マレイン酸		2						
	α -メチルスチレン	2			4				
	モノアリルジグリシジルイソシアヌレート			2	4				1
F	トリアリルイソシアヌレート								
	アリロキシエチルメタクリレート								
G	石油樹脂	40	40	40	40	40		40	20
H	CB	20	20	10	20	30		20	40
触媒	ポリイソブチレン系	20	40	30	40	10		20	40
	Pt	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	初期接着性	○	○	○	○	○	○	○	×
	耐温水接着性	○	○	○	○	○	×	×	—

[0186] 透湿度は、実施例10及び17のサンプルにおいて $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下の値を示し、本発明に係るシール材組成物は、ガスバリア性が高いことがわかる。

[0187] また、実施例10～21のサンプルが、ガラス接着性及びその耐久性(対温水)に優

れていたのに対し、イソブチレン系のゴムであるブチルゴムを主成分とする比較例3及び4のサンプルは、初期のガラス接着性は良好であったものの、耐久性の点で劣った。また、ブチルゴムを硫黄により動的に架橋した比較例5は、初期接着性に劣る結果であった。

[0188] これは、ガラスとの接着性に対し、ヒドロシリル化反応によって導入されるシロキサン部位、若しくは部分的なSi-Hの加水分解によるSi-OH基の生成が、初期の接着性に寄与し、更に(D)成分が有している官能基が、接着性の耐久性を効果的に向上させたものと考えられる。

[0189] 更に、実施例10、11、19のサンプルは、30以上の硬度を有しており、この結果から、本発明に係る組成物は、複層ガラス用スペーサーとして使用可能であることがわかる。

[0190] (実施例22～35、及び比較例6～8)

表4及び5に示す割合で予めイソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、ヒドロシリル化触媒、及び化合物(D)を120℃以下の条件下熔融混合した。この混合物に化合物(C)を表4及び5に示す割合で添加し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて十分に熔融混練した。その後、窒素原子含有化合物(E)、粘着付与樹脂(F)、無機充填材(G)、及び可塑剤(H)を表4及び5に示す割合で、100～180℃の条件下更に熔融混練することにより、シール材組成物を製造した。

[0191] [透湿度試験片の製造]

得られたシール材組成物を100～200℃の条件下で加熱プレスし、0.9mm厚シートを作成した。これを透湿度測定用の試験片とした。

[0192] [硬度試験片の製造]

得られたシール材組成物を100～200℃の条件下で加熱プレスし、12mm厚シートを作製し、これを硬度測定用の試験片とした。

[0193] [ガラス粘着性試験片の製造]

得られたシール材組成物を100～200℃の条件下で加熱プレスし、30mm幅×50mm長×0.3mm厚に成形した。実施例22～35、及び比較例6、7の組成物からは、容易にシートを成形することが可能であった。この試験片を50mm幅×50mm長×

5mm厚のガラス板に乗せ、150～180℃のオーブン内で2Kgの荷重をかけながら30分養生することによって試験片を製造した。

[0194] [評価方法]

(透湿度)

JIS Z 0208に従い、40℃、90%RHでの実施例23及び32の組成物の透湿度を測定した。

[0195] 実施例23および32のサンプルについて透湿度を測定したところ、実施例23の透湿度は $0.5\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 、実施例32の透湿度は $0.4\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ であった。

[0196] (硬度)

JIS K 6252に従い、12.0mm厚プレスシートを試験片として用いた。

[0197] 実施例22、23、32のサンプルについて硬度測定を行なったところ、実施例22の硬度は40、実施例23の硬度は33、実施例32の硬度は35であった。

[0198] (ガラス接着性試験)

試験片を室温で1日養生した後、JIS K5400のXカット試験法に準じて、ナイフで組成物シートに切り込みを入れ、JIS Z1522規定の粘着テープを組成物シート面に貼り、そのテープを剥ぎ取った後に、ガラス面上に組成物シートが残っていたものを○、剥離が見られたものを×とした。結果を表4及び5の初期接着性欄に記す。

[0199] 試験片を室温で1日養生した後、更に80℃の温水に30日浸漬し、その後2時間室温で養生した後に、上記と同様の試験を行った結果を表4及び5の耐温水接着性欄に記す。

[0200] [表4]

成分	名称	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
A	APIB	100	100	100	100	100	100	100	100
	IIR								
B	SIBS	100					30		
	SIB		100	100	100	150	70	100	100
	TPU								
	PE								
	IIR								
C	ヒドロシル基含有化合物 IIR架橋剤	6	6	6	6	6	6	6	6
D	アリルゲルジシルエーテル	9	9	9	9	9	9		
	モノアリルジグリシジルイソシアレート							10	
	トリアリルイソシアレート								10
E	ADH	5	5			5	5	5	5
	IDH			6					
	DCDA				4				
F	石油樹脂								
G	CB								
H	ポリイソブチレン系								
触媒	Pt	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	初期接着性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐温水接着性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0201] [表5]

成分	名称	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	比較例6	比較例7	比較例8
A	APIB	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	IIR									
B	SIBS			30		30				
	SIB	70	70		150	70	100			
	TPU	30								
	PE		20					20	20	20
	IIR			50						
C	ヒドロシリル基含有化合物	6	6	6	9	6	6	6	6	
	IIR架橋剤									8.5
D	アリルグルシノールエーテル	9	9	9	8	9	9	9	9	4
	モノアリルジグリシジルジシアスレート トリアリルジグリシジルジシアスレート									1
E	ADH	5	5	5	5	5	8	8	8	7
	IDH									
	DCDA									
	石油樹脂				5	10			20	20
G	CB				40	20	40		40	40
H	ポリイソブチレン系				20		10			40
触媒	Pt	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
初期接着性		○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐温水接着性		○	○	○	○	○	○	×	×	—

[0202] 透湿度は、実施例23及び32のサンプルにおいて $0.5\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 以下の値を示し

、本発明に係るシール材組成物は、ガスバリア性が高いことがわかる。

[0203] また、実施例23〜35のサンプルが、ガラス接着性及びその耐久性(対温水)に優れていたのに対し、イソブチレン系のゴムであるブチルゴムを主成分とする比較例6及び7のサンプルは、初期のガラス接着性は良好であったものの、耐久性の点で劣った。また、イソブチレン系のゴムであるブチルゴムを硫黄により動的に架橋した比較例8は、初期接着性に劣る結果であった。

[0204] これは、ガラスとの接着性に対し、ヒドロシリル化反応によって導入されるシロキサン部位、若しくは部分的なSi-Hの加水分解によるSi-OH基の生成が、初期の接着性に寄与し、更に(D)成分及び(E)成分が有している官能基が、接着性の耐久性を効果的に向上させたものと考えられる。

[0205] 更に、実施例22、23、32のサンプルは、30以上の硬度を有しており、この結果から、本発明に係る組成物は、複層ガラス用スペーサーとして好適に使用できることがわかる。

産業上の利用可能性

[0206] 本発明のシール材組成物は、ガスバリア性に優れ、ホットメルト粘着性及び長期接着耐久性を有していることから、ガラス用封止材、ガスケット、医療用キャップ・シール材、食品用シール材、自動車内外装シール材、土木・防水シート、粘着テープ等の各種シール材、封止材として好適に使用することができ、その中でも複層ガラス用シール材として好適に使用することができる。また、本発明に係る組成物は十分高い硬度を有するため、複層ガラス用スペーサーとしても用いることができる。ここで、本発明に係る組成物から成るスペーサーはシール機能も備えているため、その他のシール材を必要としない。

請求の範囲

- [1] 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)、及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)を含有することを特徴とするシール材組成物。
- [2] 該シール材組成物が、更に(A)成分とは異種の炭素-炭素不飽和結合性官能基を有する化合物(D)を含有することを特徴とする請求項1のシール材組成物。
- [3] 該シール材組成物が、更にアミン類、アミド類及びカルボン酸ヒドラジド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の窒素原子含有化合物(E)を含有することを特徴とする請求項1または請求項2のシール材組成物。
- [4] 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)により架橋されていることを特徴とする請求項1〜3に記載のシール材組成物。
- [5] 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)を、熱可塑性樹脂(B)の溶融混練時に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物(C)により、動的に架橋することを特徴とする請求項4に記載のシール材組成物。
- [6] 該シール材組成物が、更に粘着付与樹脂(F)を含有することを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載のシール材組成物。
- [7] 該シール材組成物が、更に無機充填材(G)を含有することを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載のシール材組成物。
- [8] 該シール材組成物が、更に可塑剤(H)を含有することを特徴とする請求項1〜7のいずれかに記載のシール材組成物。
- [9] 該シール材組成物が、更に、アルコキシシラン化合物(I)を含有することを特徴とする請求項1〜8のいずれかに記載のシール材組成物。
- [10] 前記熱可塑性樹脂(B)が、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソプレン共重合体(ブチルゴム)、塩素化ブチル、臭素化ブチル、イソブチレン-(p-メチルスチレン)共重合体、及びイソブチレン-(p-メチルスチレン)共重合体の臭素化物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1〜9のいずれかに記載のシール材組成物。

ル材組成物。

- [11] 前記熱可塑性エラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマー及び／またはウレタン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項10に記載のシール材組成物。
- [12] 前記スチレン系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)と、イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)とからなるイソブチレン系ブロック共重合体(B1)であることを特徴とする請求項11に記載のシール材組成物。
- [13] 前記イソブチレン系ブロック共重合体(B1)が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)－イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)－芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)、からなるトリブロック共重合体であることを特徴とする請求項12に記載のシール材組成物。
- [14] 前記イソブチレン系ブロック共重合体(B1)が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)と、イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)とからなるジブロック共重合体であることを特徴とする請求項12に記載のシール材組成物。
- [15] 前記化合物(C)が1分子当たり平均2個以上のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のシール材組成物。
- [16] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(C1)が、シロキサンユニットを2～200個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンであることを特徴とする請求項15に記載のシール材組成物。
- [17] 前記の炭素－炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)が、更にエポキシ基、アルコキシ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、ハロゲン原子、及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする請求項2～16のいずれかに記載のシール材組成物。
- [18] 前記の炭素－炭素不飽和結合性官能基含有化合物(D)が、アリルグリシジルエーテル、及び／又はモノアリルジグリシジルイソシアヌレートであることを特徴とする請求

項17のいずれかに記載のシール材組成物。

- [19] 前記の窒素原子含有化合物(E)がジカルボン酸ヒドラジド類より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3〜18のいずれかに記載のシール材組成物。
- [20] 請求項1〜19のいずれかに記載のシール材組成物からなるシーリング材。
- [21] 請求項1〜19のいずれかに記載のシール材組成物からなる、複層ガラス用シーリング材。
- [22] 請求項1〜19のいずれかに記載のシール材組成物からなる複層ガラス用スペーサー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09K3/10, C08G81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K3/10, C08G81/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-55528 A (Kaneka Corp.), 26 February, 2003 (26.02.03),	1-5, 7, 8, 10-17, 20-22
Y	Claims 1 to 10; Par. Nos. [0023] to [0027],	6, 9
A	[0033], [0034], [0036], [0037], [0046] (Family: none)	18, 19
X	JP 2003-26895 A (Kaneka Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03),	1-5, 7, 8, 10-17, 20-22
Y	Claims 1 to 11; Par. Nos. [0015], [0023] to	6, 9
A	[0025], [0032], [0035], [0036], [0046] (Family: none)	18, 19
Y	JP 2003-26896 A (Kaneka Corp.),	6, 9
A	29 January, 2003 (29.01.03), Par. Nos. [0034], [0035] (Family: none)	18, 19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2005 (13.06.05)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K3/10, C08G81/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K3/10, C08G81/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-55528 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 02. 26, 請求項 1 ~ 10、【0023】—【0027】【0033】【0034】【0036】【0037】【0046】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 10-17, 20-22
Y		6, 9
A		18, 19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 V

3344

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)